

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 200427015

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

北部湾水体中多环芳烃（PAHs）的含量、分布及来源研究

Concentration, Distribution and Source of Polycyclic Aromatic
Hydrocarbons in the Seawater from the Beibu Gulf, China

刘 晓 艳

指导教师姓名: 蔡明刚 副教授

专 业 名 称: 海 洋 化 学

论文提交日期: 2008 年 6 月

论文答辩时间: 2008 年 6 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: 麦碧娴 研究员

评 阅 人: 麦碧娴 研究员

郑爱榕 教 授

2008 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（☒），在 5 年解密后适用本授权书。

2、不保密（☐）

（请在以上相应括号内打“☒”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

摘 要

于 2007 年 4 月和 10 月对中国北部湾 (Beibu Gulf) 海域水体中溶解及颗粒态多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 开展了 2 个航次的调查研究。首次获得了该海域 PAHs 的含量、分布、来源、相态分配、季节变化及相关地球化学特征数据, 主要结果如下:

春季(4 月)北部湾表层水体中溶解及颗粒态 Σ PAH 的含量范围为 32.09 ng/L-155.75 ng/L 和 8.45 ng/L-87.98 ng/L, 平均值分别为 73.68 ng/L 和 32.54 ng/L; 秋季(10 月)溶解及颗粒态 Σ PAH 的含量范围分别为 23.49 ng/L-131.45 ng/L 和 16.15 ng/L-84.75 ng/L, 平均值分别为 51.51 ng/L 和 42.15 ng/L。

首次开展了北部湾表层水体中溶解及颗粒态 PAHs 的水平、垂直分布及其影响研究。其中, 春季溶解态 Σ PAH 高值区出现在南部湾口及北部的油气田采集站附近, 秋季则仅在南部湾口出现, 表明海上油气开采是北部湾水体中 PAHs 的主要来源之一; 此外, 春季北部沿岸冲淡水的输入亦导致湾顶溶解态 Σ PAH 浓度相对较高。对颗粒态 PAHs 而言, 春季在湾北部油气田采集点附近出现高值, 且在海南岛西部随离岸距离的增加其浓度逐渐降低, 秋季则主要受湾内水体运移影响, 其浓度随环流的方向逐渐降低。总体而言, 北部湾 PAHs 浓度主要受陆地冲淡水、水体交换、海上油气田开发等因素的影响。春季北部湾海域 Σ PAH 与 TOC 存在一定的正相关, 表明 TOC 对研究海域 PAHs 分布有一定影响; 但秋季则未发现存在相关性。

同时采用 4 种 PAHs 同分异构体比值法, 判定春季及秋季 PAHs 均主要来源于石油燃烧。

北部湾 PAHs 在颗粒相和溶解相之间的分配系数 $\log K_p$, 总体上呈现 5 环 > 4 环 > 3 环, 即随着环数的增加吸附在颗粒相上的能力增强。

关键词: 多环芳烃 (PAHs); 水体; 颗粒态; 溶解态; 季节变化; 北部湾

Abstract

Surface seawater was sampled from the Beibu Gulf in April and October, 2007 separately. This is the first time that concentrations, distribution, source, distribution in different phases, seasonal trends and relative geochemistry of sea water have been analyzed. The main conclusions were as follows:

In spring (April) the concentration of dissolved and particulates in the surface sea water were from 32.09 ng/L to 155.75 ng/L and from 8.45 ng/L to 87.98 ng/L, average 73.68 ng/L and 32.54 ng/L separately; in autumn (October) the concentration of dissolved and particulates in the surface sea water were from 23.49 ng/L to 131.45 ng/L and 16.15 ng/L-84.75 ng/L, average 51.51 ng/L and 42.15 ng/L separately.

In spring the highest concentration of Σ PAH in dissolved water appeared in the north of Beibu Gulf and near the south gulf mouth, where there are oil and gas field collecting stations, while in autumn the highest only appeared in the south gulf mouth, and indicated that oil and gas field collecting are some of the main sources of Beibu Gulf. Moreover, fresh water influx could also bring PAHs to the Beibu Gulf especially at the north of Gulf. For the PAHs in the suspended particulate matter, the highest concentration appeared in the north of the Gulf near the oil and gas collecting stations, and at the west of Hainan Island the concentration decreased with the distance from seashore increasing at the same time in spring. In autumn the concentration were mainly affected by the water migration in the Gulf. In a word the concentration of PAHs was mainly affected by the fresh water influx, water exchange and oil and gas collecting. In spring there was positive correlation between Σ PAH and TOC, but there was no correlation in autumn.

Four of PAHs isomer pair ratios were used to explain the source of PAHs in the surface water from Beibu Gulf. The source of PAHs was mainly from petroleum combustion in the two seasons.

The distribution coefficient of $\log K_p$ between dissolved and suspended particulate matter, the result showed 5-rings > 4-rings > 3-rings. That means the adsorption increased along with the ring content.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs); water; suspended particulate matter; dissolved water; seasonal trends; Beibu Gulf

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 多环芳烃概述	1
1.1.1 多环芳烃的定义及性质	1
1.1.2 PAHs 的危害	1
1.1.3 多环芳烃的来源	2
1.1.4 判定 PAHs 的来源方法	4
1.1.5 PAHs 在环境中的迁移转化	5
1.2 多环芳烃的研究进展	7
1.2.1 方法研究进展	7
1.2.2 海洋环境中多环芳烃研究进展	8
1.2.3 目前国内外关于水体中 PAHs 的研究方向	13
1.2.3 国内外研究差距比较	15
1.2.4 本研究内容及意义	15
第二章 采样及实验部分	17
2.1 研究海域概况	17
2.1.1 北部湾海域概况	17
2.1.2 北部湾水文特征	18
2.1.3 站位布设	19
2.2 材料与方法	20
2.2.1 化学试剂	20
2.2.2 仪器及器皿	21
2.3 样品采集及前处理	22
2.3.1 现场采样	22
2.3.2 样品前处理	22
2.4 仪器分析	25
2.5 质量控制和质量保证	25

2.6 标准工作曲线及定量方法	25
2.7 样品防污染控制问题	26
第三章 北部湾海域 PAHs 的含量	28
3.1 溶解态 Σ PAHs 的含量	28
3.2 北部湾海域颗粒态 Σ PAH 的含量	33
3.3 北部湾海域总态 Σ PAH 的含量及与 TOC 之间的关系	33
第四章 北部湾海域表层水体中 ΣPAH 的分布	41
4.1 溶解态 Σ PAH 的水平分布	41
4.2 北部湾海域水体中 PAHs 的垂直分布特征	45
4.3 北部湾海域悬浮颗粒态 Σ PAH 的水平分布	48
4.4 不同环数 PAHs 在各站位的分配	50
4.5 PAHs 在颗粒相和溶解相之间的分配	54
第五章 北部湾海域表层水体中 PAHs 的来源分析	55
第六章 结语	60
6.1 研究结果	60
6.2 研究不足	61
参考文献	62
致谢	69
附录	70

CONTENTS

CHAPTER 1 Introduction	1
1.1 Review of PAHs	1
1.1.1 Definition and character of PAHs	1
1.1.2 Harm of PAHs	1
1.1.3 The origin of PAHs	2
1.1.4 Methods to determine the original of PAHs	4
1.1.5 The transformation of PAHs in the environment	5
1.2 The development of PAHs in environment.	7
1.2.1 The development of research method	7
1.2.2 The development of PAHs in marine environment	8
1.2.3 Research direction of PAHs in water	13
1.2.3 Domestic and foreign research disparity comparison	15
1.2.4 Content and significance of this research	15
CHAPTER 2 Experiment	17
2.1 Review of the study area	17
2.1.1 Review of Beibu Gulf	17
2.1.2 Hydrology of Beibu Gulf	18
2.1.3 Sampling stations	19
2.2 Materials and methods	20
2.2.1 Chemicals	20
2.2.2 Instruments	21
2.3 Sampling and pretreatment	22
2.3.1 Sampling	22
2.3.2 Pretreatment of samples	22
2.4 Instrument analysis	25
2.5 Quality control	25
2.6 Standard calibration and quantitative method.	25
2.7 Pollution prevention control.	26
CHAPTER 3 Concentration of PAHs in Beibu Gulf.	28
3.1 Concentration of ΣPAHs in water	28

3.2 Concentration of Σ PAHs in suspended particulate matter	33
3.3 Relationship between Σ PAHs in surface seawater and TOC.....	33
CHAPTER 4 Distribution of PAHs in surface seawater from Beibu Gulf	41
4.1 Distribution of dissolved Σ PAHs in surface seawater from Beibu Gulf ..	41
4.2 Vertical distribution of dissolved Σ PAHs in water from Beibu Gulf.....	45
4.3 Distribution of Σ PAHs in suspended particulate matter.....	48
4.4 The fraction of PAHs with different rings in Beibu Gulf	50
4.5 The distribution of PAHs between dissolved phase and particulate matter	54
CHAPTER 5 Source of PAHs in the water from Beibu Gulf	55
CHAPTER 6 Conclusion.....	60
6.1 Conclusion of this research	60
6.2 Limitation of the research	61
Reference	62
Acknowledgement	69
Appendix.....	70

第一章 绪 论

1.1 多环芳烃概述

1.1.1 多环芳烃的定义及性质

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 指有两个或两个以上的苯环以线状、角状或簇状排列的化合物 (Abbondanzi et al., 2005), 是一类广泛存在于环境中的重要的化学污染物 (Harvey, 1996)。按照 PAHs 的性质和分子量, 可以将其分为两类: 2-3 个苯环的低分子量芳烃, 如萘、蒽、菲和蒎等易挥发的芳烃; 4-7 个苯环的高分子量芳烃包括荧蒽、屈、苯并(a)芘等芳烃化合物, 这些化合物沸点高, 不易挥发 (Witt, 1995)。PAHs 大都是无色或淡黄色的结晶, 个别颜色较深, 具有蒸汽压低, 疏水性强, 辛醇-水分配系数高, 不易水解等特点。其相关的物理性质参数见表 1.1。另外, PAHs 很容易吸收太阳光中可见 (400-760 nm) 和紫外 (290-400 nm) 区的光, 对紫外辐射引起的光化学反应尤为敏感 (Jacob and Karcher, 1986; 宋冠群和林金明, 2005)。20 世纪 80 年代初, 美国国家环境保护总署 (USEPA) 将 16 种无支链的 PAHs 确定为环境中的优先污染物, 其名称与结构见图 1.1。

1.1.2 PAHs 的危害

自然界中的 PAHs 的浓度虽然是微量的, 但由于其不断地生成、迁移、转化和人为输入, 并通过呼吸道、皮肤、消化道进入人体, 威胁着人类的健康, 从而成为研究的热点之一。

PAHs 最突出的特性是致癌、致畸及致突变性 (Simpson et al., 1996), 并且致癌性随着苯环数的增加而增加 (Witt, 1995)。具有 2-3 苯环的低分子量芳烃, 如萘、蒽、菲和蒎等, 对水生生物有一定的毒性; 具有 4-7 个苯环的高分子量芳烃, 如芘、荧蒽、苯并(a)芘等, 则具有致癌、致突变作用 (Luo et al., 2004; 赵云英和马永安, 1998; Witt, 1995)。

PAHs 除具有致癌性以外, 还有破坏造血和淋巴系统的作用, PAHs 能使脾、胸腺和隔膜淋巴结退化, 抑制骨骼形成。

另外, PAHs 还有干扰海洋生物的内分泌系统的作用。Thomas 等 (1999) 研

究发现，细须石首鱼长期暴露在 PAHs 环境中，可引起其血浆中雌二醇和睾酮浓度降低。林建清等（2005）研究发现 PAHs 可以引起鲈鱼肝内脂质过氧化程度的提高；Jeong 等（2007）研究发现 PAHs 可以影响牡蛎的新陈代谢。

表 1.1 PAHs 的物理性质参数（25℃）

Tab. 1.1 Physical properties of PAHs (25℃)

PAHs 名称	蒸汽压 (mPa)	溶解度 S (mg/L)	logK _{ow}
萘 (Naphthalene)	11330	31.5	3.45
苊 (Acenaphthylene)	1105	3.93	4.07
二氢苊 (Acenaphthene)	3070	3.76	3.92
芴 (Fluorene)	94.6	1.90	4.18
菲 (Phenanthrene)	16.1	1.28	4.57
蒽 (Anthracene)	1.25	0.075	4.54
荧蒽 (Fluoranthene)	7.0	0.26	5.22
芘 (Pyrene)	0.886	0.131	5.18
苯并(a)蒽 (Benz(a)anthracene)	3.40×10^{-2}	0.011	5.79
屈 (Chrysene)	4.0×10^{-6}	0.0019	5.80
苯并(b)荧蒽 (Benzo(b)fluoranthene)	2.12×10^{-5}	0.014	6.50
苯并(k)荧蒽 (Benzo(k)fluoranthene)	2.07×10^{-2}	0.0007	6.40
苯并(a)芘 (Benzo(a)pyrene)	7.0×10^{-4}	0.0038	6.20
茚并(1,2,3-cd)芘 (Indeno(1,2,3-cd)pyrene)	1.3×10^{-5}	0.00053	6.4
二苯并(a,h)蒽 (Dibenzo(a,h)anthracene)	1.3×10^{-5}	0.0005	6.20
苯并(g,h,i)芘 (Benzo(g,h,i)perylene)	6.69×10^{-4}	0.00026	7.60

1.1.3 多环芳烃的来源

PAHs 的来源包括天然来源和人为来源。高等植物合成以及火山活动产生的 PAHs 构成了 PAHs 的天然来源 (Magi et al., 2002)。天然来源的 PAHs 是环境背景值中的主要组成部分。

与天然来源相比，人类活动产生的 PAHs 的数量要大的多，也是环境中 PAHs

的主要来源。PAHs 人为来源主要有：城市垃圾和矿物燃料的不完全燃烧、生活废水和工业废水的排放、汽车尾气的排放、大气颗粒物迁移和沉降 (Doong et al., 2007; Yim et al., 2007; Lim et al., 2007; Vento and Dachs, 2007) 以及石油及石油化工产品的生产 (Olajire et al., 2005)。

海洋环境中的多环芳烃主要是来自地面径流、污水排放以及燃料不完全燃烧后的废气随大气颗粒沉降 (张祖麟等, 2001)。另外, 海上交通工具排放的尾气、海上石油的开采、泄露以及海上交通事故均能将多环芳烃带入海洋环境 (Countway et al., 2003; Yim et al., 2005)。

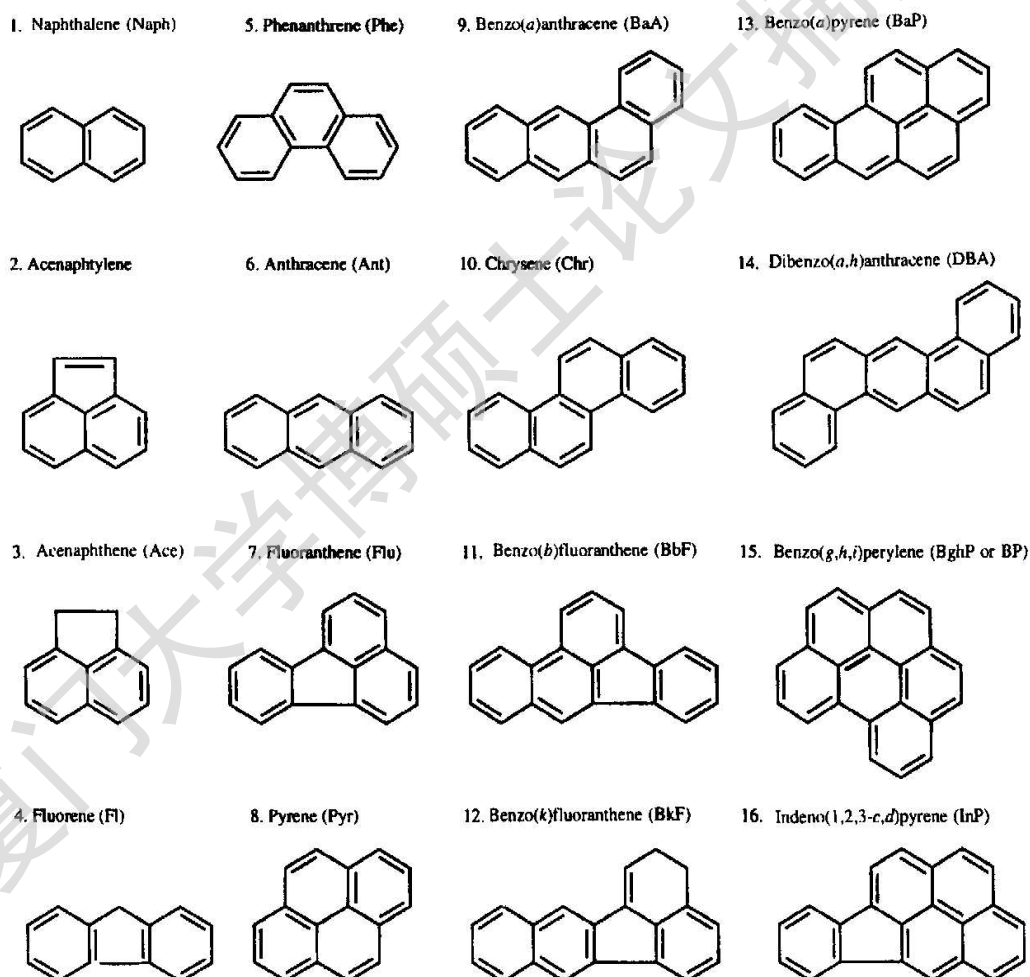


图 1.1 16 种 PAHs 的结构

Fig. 1.1 Structure of 16 PAHs

(Witt, 1995)

1.1.4 判定 PAHs 的来源方法

人类活动所产生 PAHs 的主要是石油来源（包括石油开采，海上撞船事件，石油的泄漏等）和燃烧来源（主要是一些有机物在缺氧条件下不完全燃烧的产物）。根据 PAHs 的组成特性和分布方式，目前国内外判定 PAHs 的来源的主要方法主要有以下几种：

(1) 利用菲/蒽 (Phe/An)、荧蒽/芘 (Fl/Py) 和苯并[a]芘/茚并芘 (BaP/IP) 等比值来判断 PAHs 的来源。一般认为，当 $\text{Phe/An} > 10$ ， $\text{Fl/Py} < 1$ ，并且 2-3 环 PAHs 的总量比 4 环以上 PAHs 总量高时，PAHs 为石油来源；当 $\text{Phe/An} < 10$ ， $\text{Fl/Py} > 1$ ，并且 2-3 环 PAHs 的总量比 4 环以上 PAHs 总量低时，表明 PAHs 来源于不完全燃烧；当 Phe/An 的比值在 4-10 之间时，则 PAHs 主要来自化石燃料的燃烧或热解；当 $\text{Phe/An} < 4$ 时，PAHs 来自车辆尾气的排放 (Gschwend et al., 1981; Benner et al., 1989, 1990; Budzinski et al., 1997)。

(2) 根据低分子量 (LMW, 2-4 环) 和高分子量 PAHs (HMW, 5-6 环) 的比值来判断多环芳烃的来源 (Wise et al., 1988; 袁东星等, 2001)。由于低分子量 PAHs 的主要来源是石油及其产品，尤其是精炼油产品；而亲体 PAHs 及高分子量 PAHs 主要来源于矿物燃料的燃烧及工业活动等焦化过程 (García-Ruelas et al., 2004)，因此，可用低分子量与高分子量 PAHs 的比值 (LMW/HMW) 作为判定 PAHs 来源的指标。当 $\text{LMW/HMW} > 1$ 时，PAHs 主要来源于石油污染； $\text{LMW/HMW} < 1$ 时，PAHs 主要来源于燃烧。但一些低分子量的 PAHs，如萘、苊、苊烯等在表层海水中具有相对高的挥发性，且易光解，因而在环境中的含量很不稳定，仅以 LMW/HMW 单一的指标并不能全面指示 PAHs 的来源，因此可以同时使用 Phe/An 判定水体中 PAHs 来源，当 Phe/An 比值高 (> 10) 时指示 PAHs 来源于石油污染，当 Phe/An 比值低 (< 10) 指示 PAHs 来源于燃烧 (田蕴等, 2004; Zhang et al., 2004; Doong et al., 2004)。

(3) 朱先磊等 (2001) 认为可以用芘/苯并[a]芘 (Py/BaP) 来区分区分 PAHs 的汽油燃烧 (尾气) 来源与燃煤污染源：通常认为该比值小于 1 时，PAHs 为燃煤排放来源；当比值介于 1-6 时，PAHs 属于尾气排放来源。

(4) 因为油类污染的 PAHs 以烷基化及低分子量的 PAHs 为主，而母体及高分子量 PAHs 主要来自于矿物燃料的高温燃烧。因此，可用低分子量 (178-202)

母体 PAHs/高分子量 (226-302) 母体 PAHs 比值 (LMW-P-PAHs /HMW-P-PAHs)、烷基化 PAHs/母体 PAHs 比值 (Alkyl-PAHs/Parent-PAHs) 来判定 PAHs 的组成及来源, 当 Alkyl-PAHs/Parent-PAHs 比值较高时, PAHs 来源于油类排放; 当 Alkyl-PAHs/Parent-PAHs 比值和 LMW-P-PAHs/HMW-P-PAHs 比值较低时, PAHs 则来源于高温燃烧 (杨清书等, 2003)。

(5) 如图 1.2 所示, 可以利用蒽/蒽+菲($An/178$), 苯[a]蒽/苯[a]蒽+ 屈 ($BaA/228$), 荧蒽/荧蒽 + 芘($Fl/Fl + Py$), 以及茚并[1,2,3c-d]芘/茚并[1,2,3c-d]芘+ 苯并[ghi]芘($IP/IP + BghiP$)四组 PAHs 的同分异构体的比值诊断追踪水体中 PAHs 的可能来源。当 $An/178$ 的比值 <0.10 时, 说明是石油来源, 当比值 >0.10 时, 表明燃烧来源占优势; 当 $Fl/Fl + Py$ 的比值 <0.40 时, 为石油来源, 当比值在 0.40-0.50 之间时, 则 PAHs 来源于石油燃烧, 当比值 >0.50 时, 说明 PAHs 来源于生物煤炭的燃烧; 当 $BaA/228$ 比值 <0.20 时, 为石油来源, 当比值在 0.20-0.35 之间时, 则来源于石油和燃烧, 当比值 >0.35 时, 来源于燃烧; 并且当 $IP/IP + BghiP$ 比率 <0.20 时, 来源于石油输入, 当其比值在 0.20-0.50 之间时, 来源于石油燃烧, 当其比值 >0.50 时, 则来源于生物和煤炭的燃烧 (Budzinski et al., 1997; Yunker et al., 2002; Deng et al., 2006)。

1.1.5 PAHs 在环境中的迁移转化

(1) 吸附作用

由于 PAHs, 特别是 3 环以上高分子量的 PAHs 具有较低的水溶性和蒸汽压, 使其极易吸附在颗粒物上而进入天然水体, 并以较高的富集倍数沉淀于底部沉积物 (William et al., 1998; Poeton et al., 1999)。由于这种吸附沉淀作用, 造成沉积物中 PAHs 的含量比水体中的含量要高 10-1000 倍 (Simpson et al., 2005; Luca et al., 2005)。

(2) 挥发作用

PAHs 的挥发速率随蒸汽压降低而降低, 随着苯环数目的增加, 挥发速率减慢, 并且挥发速率还取决于 PAH 在水体和大气二者间的混合率。低分子量的 PAH 与水体混合作用比高分子量的 PAH 大, 所以, 低环 PAH 较易挥发, 4 环以上的 PAH 的挥发作用比较小。

(3) 光降解作用

不同的 PAHs 对光氧化的灵敏度是不同的, 吸附在颗粒物上的 PAHs 比水中 PAHs 更易于光氧化, 但是, 底部沉积物中 PAHs 的光氧化作用是很小的。

(4) 生物降解

微生物降解是消除沉积物和海水中 PAHs 主要过程之一 (Yu et al., 2005), 沉积物中 PAHs 和水中 PAHs 的降解速率是不同的, 微生物降解沉积物中 PAHs 的速率随着沉积物的吸附效率的增加而下降 (Ramirez et al., 2001)。

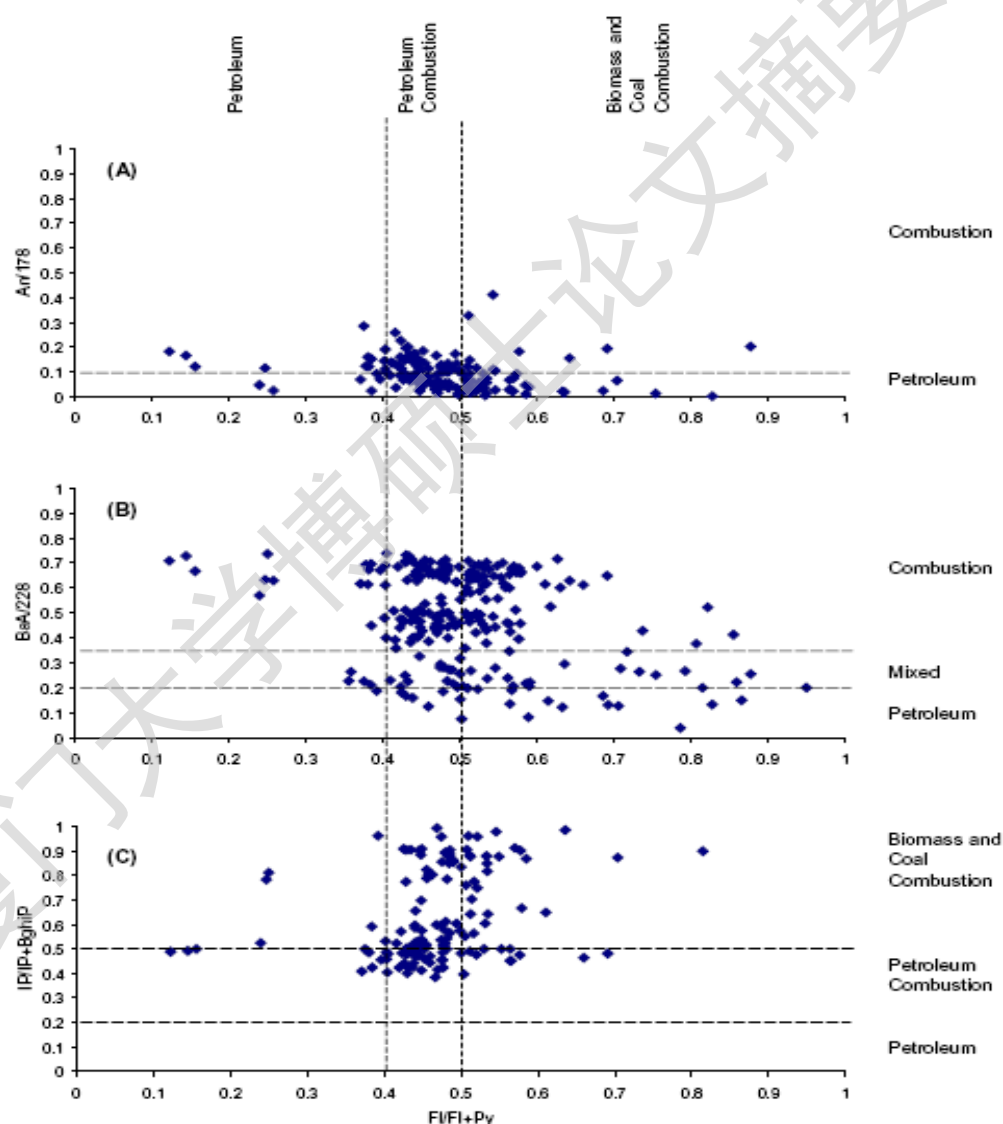


图 1.2 利用 4 种 PAH 同分异构体比值判定水体中 PAHs 的来源

Fig. 1.2 Use four PAH isomer pair ratios to identify the possible sources of PAHs in surface waters
(Ross and Oros, 2004)

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库